

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-345478
 (43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.CI. B41M 5/26
 G11B 7/24
 G11B 7/26

(21)Application number : 04-141485 (71)Applicant : RICOH CO LTD
 (22)Date of filing : 02.06.1992 (72)Inventor : KAGEYAMA YOSHIYUKI
 IDE YUKIO
 HARIGAI MASATO
 IWASAKI HIROKO

(30)Priority
 Priority number : 03132717 Priority date : 04.06.1991 Priority country : JP
 03256591 03.10.1991
 04 97847 17.04.1992 JP
 JP

(54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a phase change type data recording medium enhanced in an erasure ratio and capable of repeat recording and erasure by low power.

CONSTITUTION: In a rewritable optical data recording medium performing the recording, erasure and reproduction of data by the irradiation with laser beam, a recording layer contains a quaternary phase change type recording material containing Ag, In, Sb and Te as a main component and an AgSbTe₂ fine crystal phase composed of a stoichiometric compsn. or near to said compsn. is present at the time of non-recording and erasure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	01.06.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	02.11.2000
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3267675
[Date of registration]	11.01.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345478

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/26				
G 11 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
7/26	5 3 1	7215-5D		
		8305-2H	B 41 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数21(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-141485	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成4年(1992)6月2日	(72)発明者	影山 喜之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(31)優先権主張番号	特願平3-132717	(72)発明者	井手 由紀雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(32)優先日	平3(1991)6月4日	(72)発明者	針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名) 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願平3-256591		
(32)優先日	平3(1991)10月3日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-97847		
(32)優先日	平4(1992)4月17日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 消去比が高く、低パワーで記録、消去の繰返しが可能な相変化型情報記録媒体を提供すること。

【構成】 レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、記録層がA_g、I_n、S_b、T_eを含む4元系の相変化形記録材料を主成分として含有し、未記録および消去時に化学量論組成あるいはそれに近いA_gS_bT_e微結晶相が存在することを特徴とする光情報記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、記録層がAg, In, Sb, Teを含む4元系の相変化形記録材料を主成分として含有し、未記録および消去時に化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂微結晶相が存在することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 記録層の安定状態と準安定状態との間の転移を利用して記録消去を行う情報記録媒体において、基板上に設けられた記録層の安定状態における組成および化学構造が主として、化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂相とInとSbからなる相との混相状態をとることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 情報未記録時には記録層の安定状態が、情報記録時には記録層の安定状態と準安定状態が存在することを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 記録層の安定状態において、化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂が結晶状態であることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録層の安定状態において、結晶状態のInSb₂が観測されないことを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項6】 請求項4に記載の化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂の結晶子径が1000Å以下であることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

【請求項7】 記録層の安定状態と準安定状態との間の転移を利用して記録消去を行う情報記録媒体において、基板上に設けられた記録層の安定状態における組成および化学構造が主として

$$(AgSbTe_{2+\delta/\Delta})_x (InSb_2)_{1-x}$$

ただし、

【数1】

$$\Delta = \frac{(1-\delta) x}{1 + 3x + z(1-x)}$$

$$0.4 \leq x \leq 0.55$$

$$0.5 \leq z \leq 2.5$$

$$-0.15 < \delta < 0.1$$

で表わされることを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 情報未記録時には記録層の安定状態が、情報記録時には記録層の安定状態と準安定状態が存在することを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 記録層の安定状態において、化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂が結晶状態であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項10】 記録層の安定状態において、結晶状態のInSb₂が観測されないことを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項11】 化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂の結晶子径が1000Å以下であることを特徴とする請求項9記載の光記録媒体。

【請求項12】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg, In, Sb, Teからなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくともIn, Sbからなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂結晶が50Åから500Åの結晶子径で分散した組織となっていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項13】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg, In, Sb, Teからなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくともIn, Sbからなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂結晶が50Åから500Åの結晶子径で分散し、各結晶粒の結晶方位が2000Åから10000Åの領域で等しくなっていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項14】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg, In, Sb, Teからなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくともIn, Sbからなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂結晶が50Åから500Åの結晶子径で分散した組織となっており、前記保護層がAlNであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項15】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg, In, Sb, Teからなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくともIn, Sbからなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂結晶が50Åから500Åの結晶子径で分散し、各結晶粒の結晶方位が2000Åから10000Åの領域で等しくなっており、前記保護層がAlNであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項16】 記録層の準安定状態において、結晶状態の化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂が観測されないことを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項17】 記録層の準安定状態において、結晶状態のInSb₂が観測されないことを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項18】 記録層の安定状態及び準安定状態において、Ag, Sb, Te, Inの各元素の単体からなる結晶が観測されないことを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項19】 記録層の安定状態及び準安定状態にお

いて、結晶状態の $AgInTe_2$ が観測されないことを特徴とする請求項 7 記載の光記録媒体。

【請求項 20】 $AgInTe_2$ と Sb を原材料として用いて記録層を製膜し、レーザー光、熱等により初期化を施すことにより請求項 4 又は 5 項記載の安定状態の記録層を得ることを特徴とする請求項 2 記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 21】 請求項 15において、主に $AgInTe_2$ と Sb とからなるターゲットを用い、スパッタ法により製膜することを特徴とする請求項 20 記載の光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は情報記録媒体、特に相変化形情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換が可能である情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。その代表的な例として、U.S.P. 3,530,441 に開示されているように、 $Ge - Te$, $Ge - Te - Sn$, $Ge - Te - S$, $Ge - Se - S$, $Ge - Se - Sb$, $Ge - As - Se$, $In - Te$, $Se - Te$, $Se - As$ などのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、 $Ge - Te$ 系に Au (特開昭61-219692)、 Sn 及び Au (特開昭61-270190)、 Pd (特開昭62-19490)などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的に $Ge - Te - Se - Sb$, $Ge - Te - Sb$ の組成比を特定した材料 (特開昭62-73438、特開昭63-228433) の提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化形書換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0003】 特開昭63-251290では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物 (たとえば In_3SbTe_2) を記録層中に 90 原子%以上含むものとされている。このような記録層

を用いることにより記録、消去特性の向上が図るとしている。しかしながら消去比が低い、記録消去に要するレーザーパワーが未だ十分に低減されてはいないなどの欠点を有している。これらの事情から消去比が高く、高感度の記録、消去に適する記録材料の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は以上のようないくつかの問題に対応するものであり、消去比が高く、低パワーで記録-消去の繰り返しが可能な情報記録媒体およびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは改善に鋭意研究を重ねた結果、前述目的に合致する記録材料とその製造方法を見出した。即ち、本発明は (1) レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、記録層が Ag , In , Sb , Te を含む 4 元系の相変化形記録材料を主成分として含有し、未記録および消去時に化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 微結晶相が存在する光情報記録媒体、(2) 記録層の安定状態と準安定状態との間の転移を利用して記録消去を行う情報記録媒体において、基板上に設けられた記録層の安定状態における組成および化学構造が主として、化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 相と In と Sb からなるの相との混相状態をとる光情報記録媒体、(3) 情報未記録時には記録層の安定状態が、情報記録時には記録層の安定状態と準安定状態が存在する(2) 記載の光記録媒体、(4) 記録層の安定状態において、化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ が結晶状態である(2) 記載の光記録媒体、(5) 記録層の安定状態において、結晶状態の $InSb_2$ が観測されない(2) 記載の光記録媒体、(6) 請求項 4 に記載の化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ の結晶子径が 1000 \AA 以下である(4) 記載の光記録媒体、(7) 記録層の安定状態と準安定状態との間の転移を利用して記録消去を行う情報記録媒体において、基板上に設けられた記録層の安定状態における組成および化学構造が主として

$$(AgSbTe_2)_{x/(\Delta)} (InSb_2)_{1-x}$$

40 ただし、

【0006】

【数2】

$$\Delta = \frac{(1-\delta) X}{1 + 3 X + Z (1-X)}$$

【0007】 $0.4 \leq x \leq 0.55$

$0.5 \leq Z \leq 2.5$

$-0.15 < \delta < 0.1$

で表わされる光記録媒体、(8) 情報未記録時には記録層の安定状態が、情報記録時には記録層の安定状態と準安定状態が存在する(7) 記載の光記録媒体、(9) 記

録層の安定状態において、化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ が結晶状態である (7) 記載の光記録媒体、(10) 記録層の安定状態において、結晶状態の $InSb_2$ が観測されない (7) 記載の光記録媒体、(11) 化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ の結晶子径が 1000 \AA 以下である (9) 記載の光記録媒体、(12) 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag , In , Sb , Te からなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくとも In , Sb からなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 結晶が 50 \AA から 500 \AA の結晶子径で分散した組織となっている光情報記録媒体、(13) 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag , In , Sb , Te からなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくとも In , Sb からなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 結晶が 50 \AA から 500 \AA の結晶子径で分散し、各結晶粒の結晶方位が 2000 \AA から 10000 \AA の領域で等しくなっている光情報記録媒体、(14) 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag , In , Sb , Te からなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくとも In , Sb からなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 結晶が 50 \AA から 500 \AA の結晶子径で分散した組織となっており、前記保護層が AlN である光情報記録媒体、(15) 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag , In , Sb , Te からなり、溶融後急冷することにより均一なアモルファス相となり、そのアモルファス相を融点以下に加熱徐冷することにより、少なくとも In , Sb からなるアモルファス母相中に化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ 結晶が 50 \AA から 500 \AA の結晶子径で分散し、各結晶粒の結晶方位が 2000 \AA から 10000 \AA の領域で等しくなっており、前記保護層が AlN である光情報記録媒体、(16) 記録層の準安定状態において、結晶状態の化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ が観測されない (7) 記載の光記録媒体、(17) 記録層の準安定状態において、結晶状態の $InSb_2$ が観測されない (2) 記載の光記録媒体、(18) 記録層の安定状態及び準安定状態において、 Ag , Sb , Te , In の各元素の単体からなる結晶が観測されない (7) 記載の光記録媒体、(19) 記録層の安定状態及び準安定状態において、結晶状態の $AgInTe_2$ が観測されない (7) 記載の光記録媒体、(2

0) $AgInTe_2$ と Sb を原材料として用いて記録層を製膜し、レーザー光、熱等により初期化を施すことにより (4) 又は (5) 記載の安定状態の記録層を得る (2) 記載の光記録媒体の製造方法、(21) 上記 (15) において、主に $AgInTe_2$ と Sb とからなるターゲットを用い、スパッタ法により製膜する (20) 記載の光記録媒体の製造方法、に関するものである。

【0008】本発明において記録層の組成は記録膜を蛍光X線により測定して得られる値を用いたが、そのほかにもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光等の分析法が考えられる。その際は蛍光X線で得られる値との較正をする必要がある。

【0009】記録層中に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折が適している。また結晶状態の観測は電子線回折等が適している。すなわち結晶状態の判定として、電子線回折像でスポット状乃至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン乃至ハローパターンが観測される場合には非結晶状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシエラーの式を用いて求めることができる。

【0010】本発明をさらに詳細に説明すると、本発明にかかる記録層は構成元素として少なくとも Ag , In , Sb , Te を含むものである。記録層は製膜時にアモルファスであることが多いが、媒体形成後熱処理して初期化する。

【0011】図1は電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折の結果をもとに、最適な記録層の安定状態(未記録部)の様子を模式的に示した図である。結晶相の化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ (図中1) と30 アモルファス相 $InSb_2$ (図中2) が混相状態で存在し、化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ は結晶子径 1000 \AA 以下の微結晶状態にある。

【0012】アモルファス相は一般に等方性の高い構造を持つといわれている。一方、 $AgSbTe_2$ も等方的な結晶構造である立方晶構造をもつため、たとえばレーザー光により高温から急冷されアモルファス相となる際(記録→準安定状態への転移)には高速で均一な相変化がおこり、物理的、化学的にばらつきの少ないアモルファス相となる。このアモルファス相の微細な構造は解析40 が困難であり、詳細は不明であるが、たとえばアモルファス相の化学量論組成あるいはそれに近い $AgSbTe_2$ とアモルファス相 $InSb_2$ の組み合わせ、または全く別の単一アモルファス相等になっていると考えられる。

【0013】また、逆にこのような均一性の高いアモルファス相から等方的な結晶構造への転移において(消去→安定状態への転移)は結晶化も均一に起こり、したがって消去比は非常に高いものとなる。また、 1000 \AA 程度の微粒子ではサイズ効果による融点降下がおこるため、比較的低い温度で相転移を起こすことができる。即ち、記録媒体としては記録感度が向上する。言い換える

と、結晶子の大きさが1000Å以上になると記録感度の悪化、消去比の低下の原因となる。さらに好ましい結晶子径は50Åから500Åの範囲である。50Å以下では反射率が低下し十分なC/Nが得られない。一方結晶子径が500Å以上になると徐々に消去比の低下が起こる。このような高消去比の原因は化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂の周りをアモルファスのInSb₂が取り囲んでいることが化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂の結晶子同志が接して粗大結晶粒を形成することを防ぐ役割をすると考えられる。さらにアモルファスマトリクス中の隣り合う化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂結晶粒が同じ方位を向いた領域が1000Åから10000Åの範囲で存在することが望ましい。この範囲では十分なC/Nと消去比、繰返し特性が得られる。この領域が1000Å以下あるいは10000Å以上では繰返し特性が低下する。

【0014】このような混相状態はAgInTe₂とSbとを原材料で用いることにより作成することができる。製膜時の記録膜は、原材料の化学構造を反映しAgInTe₂とSbのアモルファス相になっていると考えられる。これは結晶化転移点(190~220°C)付近の温度で熱処理を施すことによりAgInTe₂とSbの結晶相が得られることで確認できる。このような記録膜を適当なパワーのレーザー光、または熱等により初期化することにより、はじめて微結晶の化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂とアモルファスInSb₂の均一な混相を作成することができる。

【0015】記録消去を低線速(1m/s~5.6m/s)で行う場合には、前記式中のX, Z, δの範囲は、
0.4≤X≤0.55, 0.5≤Z≤2.5, -0.1
5≤δ≤0.1の範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は0.4≤X≤0.55, 0.7≤Z≤2.2, -0.15<δ<0.05、又さらに好ましい範囲は0.42≤X≤0.5, 0.7≤Z≤2.2, -0.1<δ<0.02である。

【0016】本発明の記録層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。気相成長法以外にソルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては100~10000Å、好適には200~3000Åとするのがよい。100Åより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割をはたさなくなる。また10000Åより厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。

【0017】スパッタリング用ターゲットとしては、AgInTe₂ターゲットにSbのチップを乗せたもの、あるいは埋め込んだもの、SbターゲットにAgInTe₂チップを乗せたもの、あるいは埋め込んだもの、またはAgInTe₂とSbの混合物、はり合わせ、それ

らの焼結体など様々な形態が考えられ、そのいずれの方法で作成してもよい。またAg, In, Sb, Te単体あるいはそれらの化合物の混合物からAgInTe₂とSbを主に含むターゲットを作成してもよい。4元素の組成比、チップの大きさや数、AgInTe₂とSbの混合比、面積比などはスパッタリング装置、条件等に応じ、適宜決定することができる。その際ターゲットの組成によってはAg, In, Sb, Te単体あるいはそれらの2元化合物がターゲット中に混在することもあるが、記録膜の性能に大きな影響を与えるものではない。なおAgInTe₂は必ずしも化学量論組成を意味するものではない。

【0018】以下本発明を添付図面に基づき説明する。図2は本発明の構成例を示すものである。基板(1)上に耐熱性保護層(2)、記録層(3)、耐熱性保護層(4)、反射放熱層(5)が設けられている。耐熱性保護層はかならずしも記録層の両側共に設ける必要はないが、基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層(2)を設けることが望ましい。

【0019】基板の材料は通常ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリブロビレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0020】耐熱性保護層の材料としては、SiO₂, SiO₂, ZnO, SnO₂, Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, MgO, ZrO₂などの金属酸化物、Si₃N₄, AlN, TiN, BN, ZrNなどの窒化物、ZnS, In₂S₃, TaS₄などの硫化物、SiC, TaC, B₄C, WC, TiC, ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。特にAlN, BN, SiC, Cなど熱伝導率が1W/cm·K以上の保護層が適している。通常μmオーダー以下の薄膜、特に耐熱保護層に使用しているような絶縁体薄膜そのものの熱伝導率測定は極めて困難である。そこで本発明で記載する熱伝導率は同じ物質のバルク状態を測定対象とし、縦方向直接法、あるいはレーザーフラッシュ法を用いて測定した値である。

【0021】その値が1.0W/cm·deg以上となった材料を本明細書記載の適切な製膜手段を用いて薄膜したもの上部耐熱保護層として用いた。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでいて

もよい。但し耐熱保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要である。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。このような耐熱性保護層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。耐熱性保護層の膜厚としては200~5000Å、好適には500~3000Åとするのがよい。200Åよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をはたさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。

【0022】反射放熱層としてはAl、Au、Agなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。反射放熱層は必ずしも必要ではないが、過剰な熱を放出し記録媒体自身への熱負担を軽減するために設けるほうが望ましい。このような反射放熱層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

【0023】記録、再生および消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

【0024】

初期化時の記録層の構造	Pw/Pa(mW)	C/N (dB)	消去比(-dB)
AgSbTe ₂ 結晶とアモルファスの混相	10/6	50	50
AgInTe ₂ 結晶とSbの混相	12/7	38	20
InSbとアモルファスの混相	12/7	42	23

化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂とアモルファスInSbの混相状態の場合に優れたディスク特性が得られた。

【0027】実施例2

実施例1と同様にして記録層の初期化状態として化学量論組成あるいはそれに近いAgSbTe₂とアモルファス(InSb)₂の混相状態を作り、上部保護層として実施例1と同様にAlN、それとの比較としてAlNをSi₃N₄、SiO₂に置きかえたものを用いてディスクを作製した。

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但しこれらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

【0025】実施例1

3.5インチグルーヴ付きポリカーボネートディスク基板上に下部耐熱保護層としてSi₃N₄を2000Å、Al₂—In—Sb—Te記録層を1000Å、上部耐熱保護層としてAlNを1500Å、反射放熱層としてAlを500Å、順次rfマグнетロンスパッタ法により積層、設置した。その際スパッタリング用ターゲットとしてはAl₂In₂Te₂ターゲット上にSbチップをのせたものを用いた。記録層の組成はAl_{0.122}In_{0.162}Sb_{0.470}Te_{0.246}一定とした。初期化方法として半導体レーザー、Arレーザー、フラッシュランプを用いることで記録層の構造を変化させディスク特性を評価した。この際AgSbTe₂結晶子径はおよそ200Å~300Åであった。光学系のNAは0.5、波長830nm、線速度7m/s、周波数4MHz、50%デューティー比で記録し、周波数5MHz、50%デューティー比でオーバーライトを行ったときの周波数4MHzの信号のC/N、消去比を測定し、記録媒体としての判定を行った。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

【0028】各材料の熱伝導率はAlN: 2.6W/cmK、Si₃N₄: 0.8W/cmK、SiO₂: 0.6W/cmKであった。表2にC/N、消去比の初期特性、繰り返し特性を示す。

【0029】

40 【表2】

保護層	P_w/P_r (nW)	初期		10^5 回後くり返し後	
		C/N (dB)	消去比(-dB)	C/N (dB)	消去比(-dB)
A1N	10/6	50	50	47	45
Si ₃ N ₄	10/6	50	50	42	30
SiO ₂	10/6	50	50	40	25

熱伝導率の高いA1Nを用いることで繰り返し特性が改善されている。

【0030】実施例3

3. 5インチグルーヴ付きポリカーボネートディスク基板上に下部耐熱保護層としてZnS・SiO₂ (20m o 1%混)を2000Å、記録層を1000Å、上部耐熱保護層としてA1Nを1500Å、反射放熱層としてAgを700Å、順次rfマグнетロンスパッタ法により積層、設置した。記録層の組成はターゲット組成の調整により変化させた。蛍光X線により測定した記録層の組成x, z, δを表3に示す。ディスク作製時の記録層はいずれもアモルファス相であった。波長830nmの半導体レーザー光により記録層を充分結晶化させ初期化状態(安定状態)とした。線速度1.3m/s、周波数0.72MHz、50%デューティー比で記録し、周波数0.2MHz、50%デューティー比でオーバーライ

トを行ったときの周波数0.72MHzの信号のC/N、消去比を測定し、記録媒体としての判定を行った。結果を表3中に示す。表中、●はC/N≥50dB、消去比≥-30dB、○はC/N≥40dB、消去比≥-25dB、△はC/N≥30dB、消去比≥-20dB、×はC/N<30dB、消去比<-20dBであることを示す。組成x, zとディスク特性との関係を表わしたものと図3に、δとディスク特性との関係を図4に示す。0.4≤x≤0.55、0.5≤z≤2.5、-20.15<δ<0.1の範囲で良好なディスク特性を示すことがわかる。また表3中にあるように記録感度も非常に高いものとなっている。

【0031】

【表3】

サンプル	判定	(Pp, Pb)	X	Z	δ
a	●	(13, 5)	0. 48	1. 86	-0. 0613
b	●	(12, 4)	0. 47	1. 89	-0. 0734
c	●	(12, 5)	0. 43	0. 76	-0. 0083
d	●	(11, 5)	0. 47	1. 17	-0. 03
e	○	(12, 6)	0. 46	0. 8	-0. 04
f	○	(11, 6)	0. 47	1. 86	-0. 0517
g	○	(12, 5)	0. 54	1. 29	-0. 0792
h	○	(13, 6)	0. 47	1. 94	-0. 0468
i	×	(14, 5)	0. 58	2	-0. 18
j	△	(13, 4)	0. 47	0. 7	-0. 0566
k	△	(12, 3)	0. 53	1. 56	-0. 12
l	×	(15, 9)	0. 58	1. 12	-0. 2415
m	×	(14, 6)	0. 59	1. 8	-0. 2324
n	×	(15, 10)	0. 49	0. 77	-0. 1507
o	△	(15, 7)	0. 42	1. 64	0. 0484
p	×	(15, 6)	0. 53	2. 14	-0. 1753
q	△	(15, 7)	0. 49	1. 05	-0. 0174
r	×	-	0. 08	1. 01	0. 2625
s	×	-	0. 12	5. 77	0. 167
t	×	(16, 7)	0. 38	1. 52	-0. 237
u	×	(15, 8)	0. 42	2. 21	0. 132
v	×	-	0. 36	0. 84	0. 101
w	×	-	0. 35	1. 69	0. 105
x	×	-	0. 28	0. 42	0. 12

【0032】実施例4

3. 5インチグルーヴ付きポリカーボネートディスク基板上に下部耐熱保護層としてSi₃N₄を2000Å、A_g-In-Sb-Te記録層を1000Å、上部耐熱保護層としてSi₃N₄を1000Å、反射放熱層としてAlを500Å、順次rfマグネットロンスパッタ法により積層、設置した。記録層の組成は

$$(AgSbTe_{2+\delta/4})_x (InSb_2)_{1-x}$$

ただし、

【0033】

【数3】

$$\Delta = \frac{(1-\delta) X}{1+3X+Z(1-X)}$$

$$【0034】 X = 0.5$$

$$Z = 1.5$$

$$\delta = 0$$

初期化はLDにより行った。初期化パワーを変化させることにより、結晶子径を変えることができる。結晶子径はX線回折データのピーク半値幅からScherrerの式を用いて求めた。またこれらの記録において結晶方

位がそろっている領域はおよそ 2000 \AA 程度であった。結晶方位の評価は TEM 観察によって行った。

【0035】波長 830 nm 、線速度 7 m/s 、周波数 4 MHz 、 50% デューティー比で記録し、周波数 5 MHz 、 50% デューティー比でオーバーライトを行ったときの周波数 4 MHz の信号の C/N 、消去比を測定し、記録媒体としての判定を行った。図5に C/N (実線)、消去比 (点線) の結晶子径依存性を示す。結晶子径が 50 \AA 以下では C/N が低下し、 500 \AA 以上では徐々に消去比が低下することがわかる。

【0036】実施例5

実施例4と同様にしてディスクを作製した。初期化は半導体レーザーにより行った。線速度を 1 m/s から 20 m/s の範囲で変化させた。こうすることにより結晶方位がそろっている領域の大きさを 500 \AA から 2000 \AA 0 \AA の範囲で変化させることができた。結晶子径は約 200 \AA 以下である。

【0037】図6に繰り返し特性の領域の大きさ依存性を示す。繰り返し特性は消去比の低下が 10 dB になる回数で評価している。図6からわかるように 1000 \AA 以下あるいは 10000 \AA 以上で繰り返し特性が低下している。

【0038】実施例6

実施例4と同様にしてディスクを作製した。但し保護層として AlN を用いた。図7に結晶子径と消去比の関係を示す。保護層が Si_3N_4 の場合に比べ、 500 \AA 以下では消去比の改善が見られる。

【0039】実施例7

実施例5と同様にしてディスクを作製した。但し保護層

として AlN を用いた。図8に結晶方位がそろった領域の大きさと繰り返し特性との関係を示す。保護層が Si_3N_4 の場合に比べ繰り返し特性は向上している。

【0040】実施例4、5、6、7の記録層の記録部、消去部のそれぞれについて電子線回折を行ったところ、記録部についてはアモルファス特有のハローパターンが観察された。これに対して消去部についてはハローパターンに加えて明確な回折斑点が見られた。この回折斑点は AgSbTe_2 の面間隔と一致しており、消去時に化学量論組成あるいはそれに近い AgSbTe_2 が微結晶となっていることが確認された。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光記録媒体は、消去比、記録感度が顕著に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明光記録媒体の記録層の安定状態の模式的説明図。

【図2】本発明光記録媒体の層構成説明図。

【図3】実施例3の結果と、 x と z の関係説明図。

【図4】実施例3の結果と δ の関係説明図。

【図5】実施例4の結果と C/N (実線)、消去比 (点線) の結晶子径依存性を示す図。

【図6】実施例5の結果と繰り返し特性と結晶方位がそろっている領域の大きさとの関係を示す図。

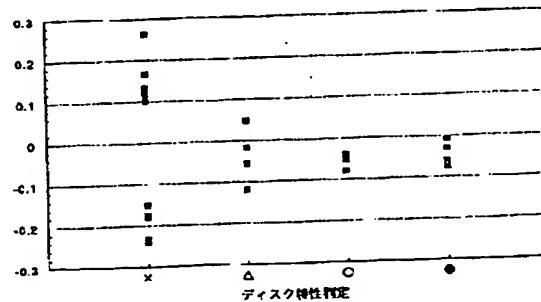
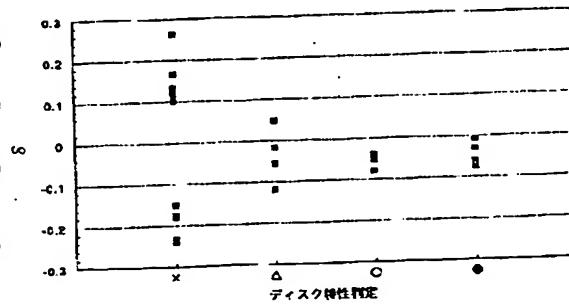
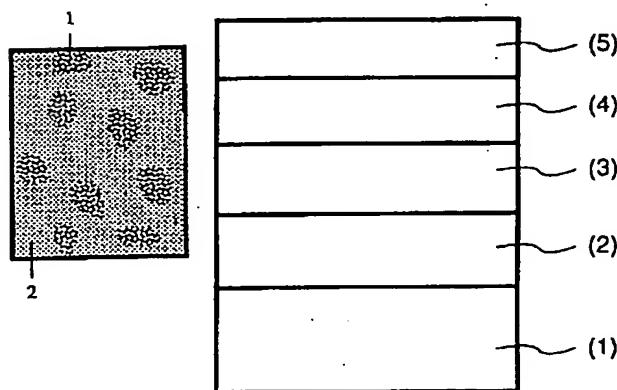
【図7】実施例6の結果と結晶子径と消去比の関係を示す図。

【図8】実施例7の結果と繰り返し特性と結晶方位がそろった領域の大きさとの関係を示す図。

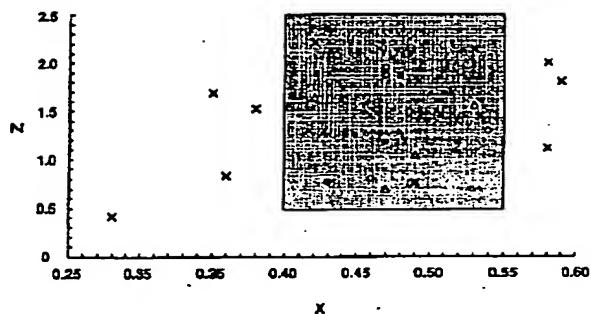
【図1】

【図2】

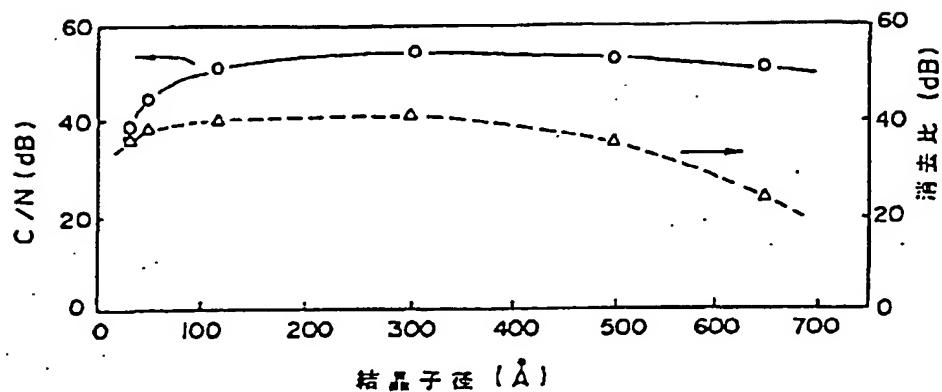
【図4】



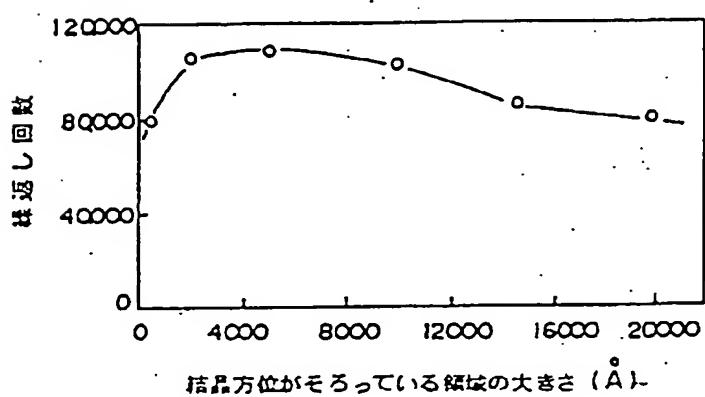
【図3】



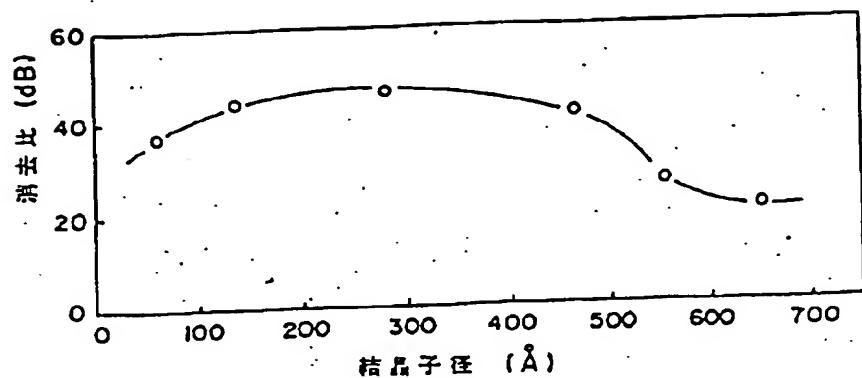
【図5】



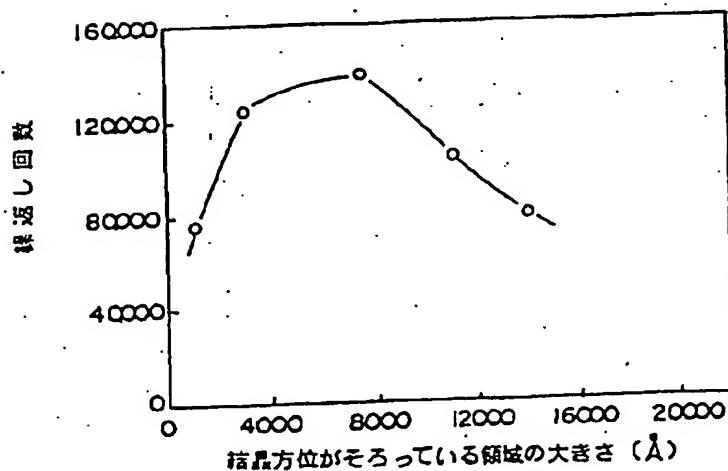
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 岩崎 博子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内